

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 18 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 60 445.6

Anmeldetag:

22. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:LAR Analytik- und Umweltmeßtechnik GmbH,
10179 Berlin/DE**Bezeichnung:**Verfahren und Anordnung zur Bestimmung von Was-
serinhaltsstoffen**IPC:**

G 01 N 33/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurke

A 9161
03/00
EDV-L

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

LAR Analytik & Umweltmeßtechnik GmbH
Adalbertstr. 37/38
10179 Berlin
Deutschland

22. Dezember 2003
M/LAM-032-DE
MB/HZ/hk

Verfahren und Anordnung zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens.

- 5 Es ist bekannt, zur Bestimmung des Gehaltes an bestimmten Wasserinhaltsstoffen – und damit der Qualität von Wasser – eine Probe in einer Atmosphäre eines mit Sauerstoff angereicherten inerten Transportgases zu verdampfen und zu verbrennen und das hierbei erhaltene Verbrennungsgasgemisch einem zum Nachweis von Kohlendioxid, Stickoxiden etc. geeigneten Detektor zuzuführen. Als Detektoren haben sich (neben anderen) Infrarotdetektoren für den Kohlenstoffgehalt, spezielle Chemolumineszenzdetektoren für den Stickoxidgehalt und sogenannte coulometrische Detektoren für den Halogenidgehalt bewährt.
- 10

- 15 Große Verbreitung haben die auf der Verbrennung einer Wasserprobe beruhenden Nachweisverfahren für die Erfassung des Gehaltes an organischen Inhaltsstoffen – des sogenannten TOC (total organic carbon) – erlangt. Hierbei wird üblicherweise eine kleine Wassermenge mit dem Transportgas einem auf eine vorbestimmte Temperatur aufgeheizten Ofen zugeführt, wo sie nahezu schlagartig verdampft und verbrennt, und das Verbrennungsgas wird einem NDIR-CO₂-Detektor zugeführt.
- 20 Dessen CO₂-Gehalts-Messergebnis stellt ein Maß für den C-Gehalt der Wasserprobe dar.

Eine Ausführung dieses Verfahrens und eine entsprechende Apparatur sind in DE 43 44 441 C2 beschrieben. Eine zur Messung sehr niedriger TOC-Werte – etwa

in hochreinem Wasser bzw. hochreinen Lösungen für medizinische Anwendungen – modifizierte Anordnung ist in der EP 0 684 471 A2 beschrieben.

Mit diesen Verfahren wird nicht ohne weiteres der interessierende TOC, sondern grundsätzlich der Gesamt-Kohlenstoffgehalt des Wassers (TC = total carbon) bestimmt, der neben dem TOC den Anteil an anorganischen Kohlenstoffverbindungen (TIC = total inorganic carbon) umfasst. Diese werden daher zur Bestimmung des TOC in einem vorgeschalteten Abtrennschritt (sog. Strippen) abgetrennt; vgl. dazu etwa die DE 39 42 229 C2 (mit weiteren Literaturhinweisen).

Bei der Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs durch Austreiben tritt das weitere Problem auf, dass austreibbarer bzw. flüchtiger organischer Kohlenstoff (POC bzw. VOC = volatile organic carbon) ebenfalls aus der Probe entfernt wird. In DE 43 09 646 A1 werden daher ein Verfahren und eine Untersuchungsanordnung des oben skizzierten Typs vorgeschlagen, bei denen der POC-Gehalt getrennt gemessen und zur Gewinnung korrekter POC-Messwerte ungewollt mit ausgetriebenen Kohlenstoffverbindungen durch ein spezielles Adsorberagens abgefangen wird.

Bei Messverfahren und -vorrichtungen der genannten Art ist in bestimmten Abständen eine Kalibrierung mit Kalibrierproben erforderlich, die einen exakt bekannten Anteil des zu bestimmenden Inhaltsstoffes aufweisen, um beispielsweise Langzeitdrifts der Detektoren erfassen und – falls vorhanden – durch entsprechende Änderungen des Auswertungsalgorithmus kompensieren zu können. Es gibt industrielle Anwendungsfälle, in denen eine solche Kalibrierung in nicht zu langen Zeitabständen durchgeführt werden sollte, weil das in ihnen eingesetzte Wasser kompromisslos und zuverlässig höchsten Reinheitsanforderungen genügen muss. So ist beispielsweise in der pharmazeutischen Industrie eine mit Reinstwasser, dessen TOC-Gehalt einen bestimmten Grenzwert überschreitet, hergestellte Produktionscharge zu verwerfen. Bei Feststellung einer solchen Unregelmäßigkeit im Zuge einer Kalibrierung der Messapparatur muss dann die gesamte Produktionsmenge seit der letzten Kalibrierung verworfen werden, was zu sehr hohen finanziellen Einbußen beim Hersteller führen kann.

Zur Vermeidung zu starker stoßartiger Druckbelastungen der Analysenapparatur durch ein Verpuffen im heißen Ofen müssen die zugeführten Wasserprobenmengen sehr klein gemacht werden, was den Einsatz präziser Dosiertechnik voraussetzt. Für die oben erwähnten Kalibrierungen mit Wasserproben, die einen sehr geringen und exakt definierten Anteil des zu erfassenden Wasserinhaltsstoffes enthalten (sogenannte "Nullwasserlösungen") wirft das zusätzliche Probleme auf: Jede kleinste Verunreinigung eines verwendeten Gefäßes, Dosiermittels etc. kann beim Kalibrierungsvorgang hochgradig verfälschend wirken. Dies verschärft die ohnehin problematische Situation, dass bei Nullwasser-Konzentrationen des relativen Inhaltsstoffes (z.B. Kohlenstoff) unterhalb von 1 mg/l ein exakter Ansatz der Kalibrierlösungen und speziell auch die exakt graduierte Einstellung verschiedener Inhaltsstoffe-Konzentrationen schon deshalb problematisch ist, weil das "Verdünnungswasser" ebenfalls nicht völlig rein ist.

Im übrigen sind die erwähnten Kalibrierungsprozeduren unter Einsatz von Kalibrier- bzw. Nullwasserlösungen auch arbeitsaufwendig und erfordern den Einsatz von qualifiziertem Fachpersonal, und hinzu kommt noch eine relativ große Störungsanfälligkeit aufgrund von Umgebungseinflüssen. Im Grunde ist im genannten Konzentrationsbereich die Gewährleistung von Reinstraumbedingungen erforderlich, einschließlich der entsprechenden Klimatechnik und Bekleidung des Personals.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges und für den Routinebetrieb geeignetes Verfahren mit hoher Messgenauigkeit zur spezifischen Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, speziell des TOC in hochreinem Wasser für pharmazeutische Prozesse, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

Die Aufgabe wird hinsichtlich ihres Verfahrensaspekts durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und hinsichtlich des Vorrichtungsaspekts durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst.

Die Erfindung schließt den wesentlichen Gedanken ein, in grundlegende Abkehr von der bisherigen Praxis beim gattungsgemäßen Verfahren eine Kalibrierung nicht

- mehr mit einer Probe im gleichen Aggregatzustand wie die Messprobe – also einer Kalibrier- oder Nullwasserlösung -, sondern mit einem Kalibriergas auszuführen. Diese Idee fußt auf der Überlegung, dass auch ein Gas mit einer vorbestimmten Menge des zu erfassenden Inhaltsstoffes einer zu prüfenden Wasserprobe (etwa Kohlenstoff) dotiert werden kann. Weiterhin gehört hierzu die Überlegung, dass ein solches Kalibriergas mit präzise vorbestimmter Dotierung mit bekannten Technologien relativ leicht und kostengünstig herstellbar und im Laborbetrieb auf einfache Weise und hochgradig frei von Umwelteinflüssen handhabbar ist.
- 10 Mit der Erfindung werden insbesondere in industriellen Prozessen, in denen kontinuierlich Reinstwasser mit sehr geringer und strikt begrenzter Konzentration an bestimmten Inhaltsstoffen zur Verfügung stehen muss, erhebliche Vorteile erreicht: Die relativ leichte Handhabung ermöglicht in unaufwendiger Weise Kalibrierungen in kurzen Abständen, ohne dass hierzu aufwendige Maßnahmen zur Abschirmung von Umwelteinflüssen (Reinstraumbedingungen, spezielle Bekleidung und Verhaltensweisen des Personals und der Einsatz von qualifiziertem Analysepersonal) erforderlich wären. Zudem sind die gasförmigen Kalibrierproben – jedenfalls nach Etablierung des vorgeschlagenen Verfahrens – kostengünstig verfügbar.
- 15
- 20 In einer besonders bedeutsamen Ausführungsvariante des Verfahrens wird zur Bestimmung des Gehaltes von Messproben an organischem Kohlenstoff (TOC) ein Kalibriergas mit einem vorbestimmten CO₂-Gehalt eingesetzt. Diese Anwendung ist besonders wichtig in der pharmazeutischen Industrie, wo bei vielen Verfahren Reinstwasser mit einem streng limitierten TOC-Gehalt eingesetzt werden muss und Produkte, die unter Einsatz von Wasser mit erhöhtem TOC-Gehalt hergestellt wurden, zu verwerfen sind.
- 25

- In einer bevorzugten Verfahrensführung wird eine vorbestimmte Menge des Kalibriergases durch Befüllung eines Reservoirs, insbesondere Schlauchabschnittes, mit bekanntem Volumen unter Atmosphärendruck oder mit Druckkompensation eingestellt, welches nach Befüllung mit dem Kalibriergas vom Transportgasstrom durchströmt. Hiermit werden an sich bekannte Loop-Injektionsverfahren und -anordnungen, bei denen auch die Messproben zunächst in einem entsprechenden Re-
- 30

servoir (Schlauchabschnitt) gesammelt und dann dem Verbrennungsofen zugeführt werden, erfindungsgemäß verbessert und die o.g. Vorteile erreicht.

In einer weiteren vorteilhaften Verfahrensführung ist vorgesehen, dass im Rahmen einer Kalibrierungsprozedur ein mehrmaliger Eintrag von Kalibriergas in das Verbrennungsgefäß, mit jeweiliger Erfassung des Wasserinhaltsstoffes im Detektor, erfolgt. Hiermit kann den üblichen Kalibrierungs-Vorschriften entsprochen werden, die eine statistische Auswertung über mehrere Messpunkte vorsehen. In einer Fortbildung dieser Ausführungsform zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, dass eine mehrschrittige Kalibrierung mit einer Mehrzahl verschiedener Kalibriergase ausgeführt wird, welche unterschiedliche vorbestimmte Anteile des zu bestimmen-
10 des Elementes enthalten. Dies stellt eine besonders einfache, schnelle und wenig fehleranfällige Realisierung der (an sich bekannten und in DIN- bzw. EN-Vorschriften vorgeschriebene) Kalibrierung an mindestens fünf Konzentrations-Punkten auf
15 einer linearen Geraden dar.

Was die Auswertung der erfindungsgemäßen Kalibrierungs-Messungen angeht, so wird in zweckmäßiger Weise die Fläche unter einem Messsignalpeak am Detektor integriert und auf den vorbestimmten Gehalt des Elementes im Kalibriergas nor-
20 miert. Speziell erfolgt die Normierung unter Einsatz eines vorbestimmten Korrekturfaktors.

Die vorrichtungsseitigen Aspekte der Erfindung korrespondieren im wesentlichen zu den oben ausgeführten Verfahrensaspekten und werden insoweit hier nicht
25 nochmals dargestellt. Die Bereitstellung der Kalibriergase erfolgt zweckmäßigerweise in industrieüblicher Verpackung, also in an sich bekannten Druckgasflaschen. Bei der oben erwähnten Loop-Variante ist mindestens eine solche Flasche an einen vorbestimmten Schlauchabschnitt der Apparatur an der Eingangsseite des Erhitzungsgefäßes (Verbrennungsofens) anschließbar; zweckmäßigerweise sind zur Rea-
30 lisierung der ebenfalls oben erwähnten Mehrpunkt-Kalibrierung dort mehrere Gasflaschen wahlweise anschließbar, die den relevanten Inhaltsstoff in unterschiedlicher Konzentration (ppm, ppw) enthalten. Der Anschluss kann in einfacher Weise

durch übliche Absperrventile bzw. die Absperr- und Reduzierventile der Gasflaschen, in Verbindung auch mit anordnungsseitigen Mehrwegeventilen, erfolgen.

5 Für den oben erwähnten wichtigen Einsatzfall der TOC-Bestimmung in Prozesswasser (Reinstwasser) ist die Anbindung von Kalibriergasflaschen an die Analysenanordnung vorgesehen, die CO₂ in vorbestimmter Konzentration in hochreinem N₂ oder hochreiner Luft enthalten. Es versteht sich, dass bei Messanordnung für andere Wasserinhaltsstoffe entsprechende andere Kalibriergas-Zusammensetzungen einzusetzen sind.

10

Vorteile und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich im übrigen aus den abhängigen Ansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels anhand der Figur.

15 Die einzige Figur zeigt eine Prinzipdarstellung einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung in einem ersten Betriebszustand.

Die Figur zeigt eine TOC-Messanordnung 1 zur Erfassung des Gehaltes einer Prozesswasserprobe an organischem Kohlenstoff, deren Kernstücke ein thermischer
20 Reaktor 3 zum thermischen Aufschluss von Wasserproben und ein Infrarotdetektor 5 zur Erfassung des CO₂-Gehaltes der den Reaktor 3 verlassenden Reaktionsprodukte und somit zur (indirekten) Bestimmung des TOC-Gehaltes in Wasserproben 7 sind. Die Wasserproben 7 gelangen über ein (optionales) Druckreduzierventil 9 und ein Mehrwegeventil 11 zunächst in eine Dosierschleife (Loop) 13 und werden bei
25 einem Messvorgang von dort – in geeigneter Stellung der Mehrwegeventile 15, 17, 19 und 21 - durch einen Transport- bzw. Trägergasstrom 23 in den Reaktor 3 eingetragen und dort schlagartig erhitzt und verbrannt. Der Trägergasstrom 23 wird über eine Förderpumpe 25 und ein mit einer Druckmesseinrichtung 27 ausgestattetes Druckreduzierventil 29 sowie eine Volumenstrom-Messeinrichtung 31 und ein
30 Rückschlagventil 33 zum ersten Mehrwegeventil 15 geführt.

Ausgangsseitig des Reaktors 3 ist zunächst ein Reaktionsgas-Kühler 35 angeordnet, der zwei Stufen 35a, 35b aufweist und aus dem daher zwei Kondenswasser-

ströme 37a, 37b austreten, die jeweils über eine Peristaltik-Pumpe 39a, 39b abgeführt werden. Das insoweit entwässerte Reaktionsgas wird dann über ein Aerosolfilter 41 und eine Säurefalle 43 zu einer Massendurchsatz-Steuerung 45 geführt. Er gelangt von dort schließlich über ein Luftfilter 47 zum bereits erwähnten IR-Detektor 5 und verlässt die Anlage über eine ausgangsseitige Volumenstrom-Erfassungseinrichtung 49.

Anstelle einer als Messprobe dienenden Wasserprobe 7 kann, zur Realisierung eines Kalibrationsvorganges, dem Reaktor auch ein Kalibriergas 51 im Trägergasstrom 23 zugeführt werden. Zu diesem Zwecke ist an das Mehrwegeventil 11 eine (hier symbolisch dargestellte) Kalibriergasflasche 53 angeschlossen. In einer deren Ausgang mit dem nachgeschalteten Mehrwegeventil 17 verbindenden Stellung des Mehrwegeventils 11 wird dann anstelle einer flüssigen Messprobe 7 eine gasförmige Kalibrierprobe 51 in die Loop 13 eingeleitet. Nachdem diese befüllt ist, kann – analog zum normalen Messvorgang – durch geeignete Stellung der Mehrwegeventil-Gruppe 15, 17, 19 und 21 die Kalibrierprobe in den Reaktor eingetragen werden. Sie wird dort in gleicher Weise wie eine Messprobe umgesetzt, und das Erfassungsergebnis am IR-Detektor 5 wird mit einem auf die gasförmige Kalibrierprobe zugeschnittenen Auswertungsprogramm ausgewertet. Im Ergebnis der Auswertung der Kalibriermessung wird ggf. auch das Auswertungsprogramm für die Messproben-Auswertung zur Kompensation von zwischenzeitlich aufgetretenen Nulllinienverschiebungen o.ä. modifiziert. Damit wird eine gleichbleibende Erfassungsgenauigkeit der TOC-Messanordnung 1 gewährleistet.

Die Ausführung der Erfindung ist nicht auf dieses Beispiel beschränkt, sondern ebenso in einer Vielzahl von Abwandlungen der konkreten Messanordnung wie auch hinsichtlich der zu bestimmenden Wasserinhaltsstoffe und der einzusetzenden (gasförmigen) Kalibrierproben möglich.

LAR Analytik & Umweltmeßtechnik GmbH
Adalbertstr. 37/38
10179 Berlin
Deutschland

22. Dezember 2003
M/LAM-032-DE
MB/HZ/hk

Verfahren und Anordnung zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen

Patentansprüche

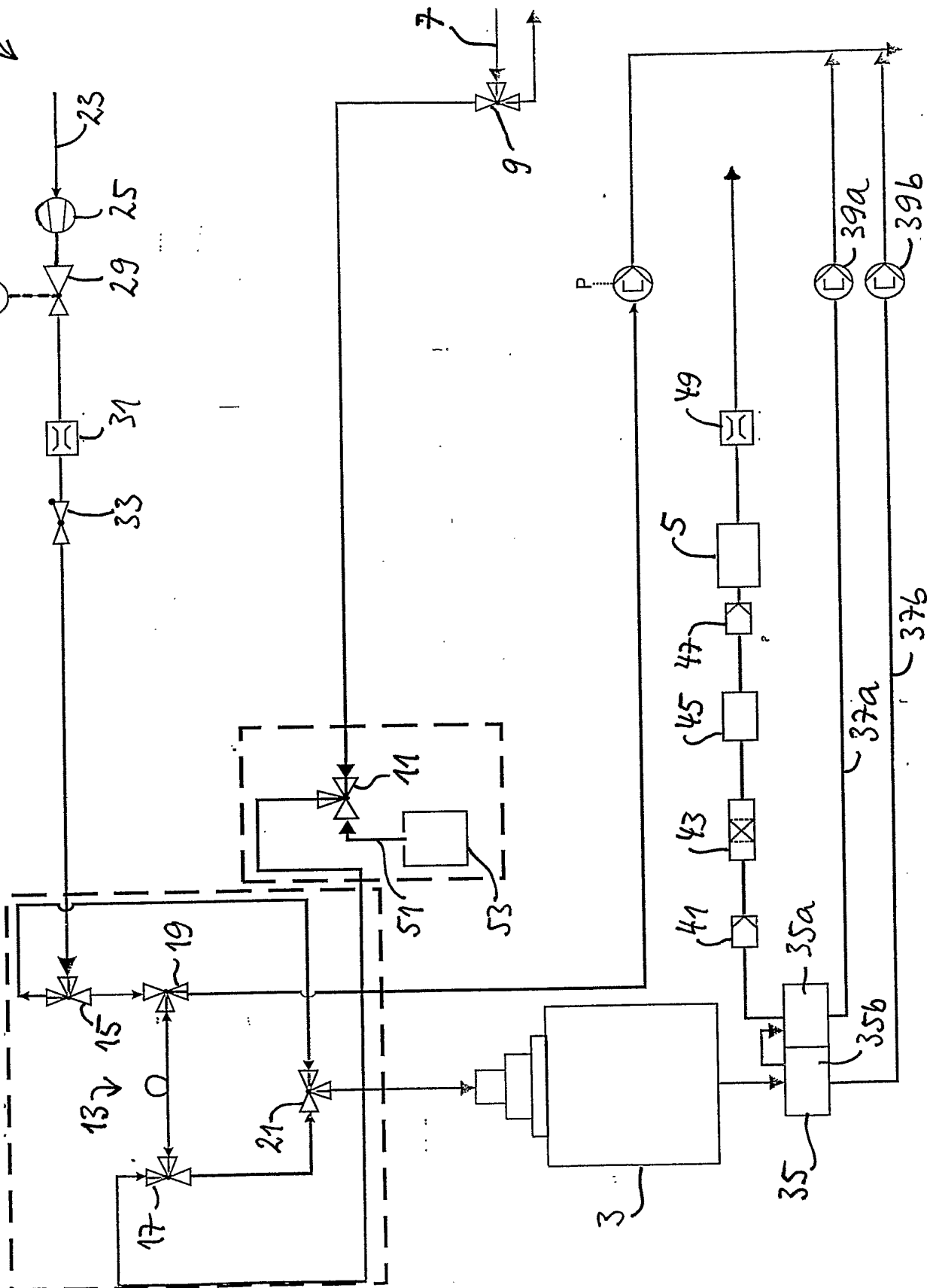
1. Verfahren zur Bestimmung eines Wasserinhaltsstoffes, insbesondere des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei dem eine wässrige Probe in mindestens einem mit einer Heizeinrichtung versehenen Erhitzungsgefäß verdampft und verbrannt und das Verbrennungsprodukt in einem Transportgasstrom einem Detektor zur Konzentrationsbestimmung einer gasförmigen Verbindung des Wasserinhaltsstoffes zugeführt wird,
5
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
eine Kalibrierung mit einer vorbestimmten Menge eines Kalibriergases ausgeführt wird, welches das dem Wasserinhaltsstoff entsprechende Element,
10
insbesondere Kohlenstoff und/oder Stickstoff, in vorbestimmter Konzentration enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
15
zur Bestimmung des Gehaltes von Messproben an organischem Kohlenstoff (TOC) ein Kalibriergas mit einem vorbestimmten CO₂-Gehalt eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
20
eine vorbestimmte Menge des Kalibriergases durch Befüllung eines Reservoirs, insbesondere Schlauchabschnittes, mit bekanntem Volumen unter Atmosphärendruck oder mit Druckkompensation eingestellt wird, welches nach Befüllung mit dem Kalibriergas vom Transportgasstrom durchströmt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
im Rahmen einer Kalibrierungsprozedur ein mehrmaliger Eintrag von Kalibrier-
gas in das Verbrennungsgefäß, mit jeweiliger Erfassung des Wasserin-
haltsstoffes im Detektor, erfolgt.
- 5.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Fläche unter einem Messsignalpeak am Detektor integriert und auf den
vorbestimmten Gehalt des Elementes im Kalibriergas normiert wird.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Normierung unter Einsatz eines vorbestimmten Korrekturfaktors erfolgt.
- 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine mehrschrittige Kalibrierung mit einer Mehrzahl verschiedener Kalibrier-
gase ausgeführt wird, welche unterschiedliche vorbestimmte Anteile des zu
bestimmenden Elementes enthalten.
- 20
8. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden
Ansprüche, mit einer Messproben-Zuführeinrichtung, einem Erhitzungsgefäß,
einer Transportgasquelle, einer ausgangsseitig des Erhitzungsgefäßes ange-
ordneten Detektoreinrichtung und einem das Erhitzungsgefäß eingangsseitig
mit der Transportgasquelle verbindenden Strömungsweg, an den die Mess-
proben-Zuführeinrichtung absperrbar angeschlossen oder anschließbar ist,
dadurch gekennzeichnet, dass
in den Strömungsweg des Transportgasstromes mindestens ein Kalibriergas-
Reservoir eingebunden oder einzubinden ist.
- 25
- 30
9. Anordnung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass

an den Strömungsweg des Transportgases mindestens eine das Kalibriergas, insbesondere ein Kalibriergas mit vorbestimmter CO₂-Konzentration, enthaltende Gasflasche absperrbar angeschlossen ist.

- 5 10. Anordnung nach Anspruch 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
die Gasflasche mit einem Schlauchabschnitt vorbestimmten Volumens ver-
bindbar ist, der einen Abschnitt des Strömungsweges des Transportgases
bildet.
- 10 11. Anordnung nach Anspruch 9 oder 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
an den Strömungsweg des Transportgases eine Mehrzahl von das Kalibrier-
gas in unterschiedlichen Konzentrationen enthaltenden Gasflaschen einzeln
15 absperrbar angeschlossen ist.

1



Zusammenfassung

Verfahren zur Bestimmung eines Wasserinhaltsstoffes, insbesondere des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und/oder Stickstoff, bei dem eine wässrige Probe in
5 mindestens einem mit einer Heizeinrichtung versehenen Erhitzungsgefäß verdampft und verbrannt und das Verbrennungsprodukt in einem Transportgasstrom einem Detektor zur Konzentrationsbestimmung einer gasförmigen Verbindung des Wasserinhaltsstoffes zugeführt wird, wobei eine Kalibrierung mit einer
vorbestimmten Menge eines Kalibriergases ausgeführt wird, welches das dem
10 Wasserinhaltsstoff entsprechende Element, insbesondere Kohlenstoff und/oder Stickstoff, in vorbestimmter Konzentration enthält.

(Figur)

1

